

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-187975

(43)Date of publication of application : 04.07.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
H05B 33/02
H05B 33/04
H05B 33/12

(21)Application number : 2001-384241

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.2001

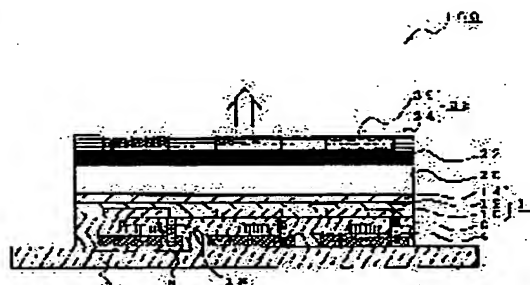
(72)Inventor : SAKAEDA NOBORU
HACHIYA SATOSHI
KUMA HITOSHI
HOSOKAWA CHISHIO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL device in which deterioration of a color conversion layer can be suppressed.

SOLUTION: The organic EL device 100 comprises, on a support substrate 2 in the direction of taking out light as shown by an arrow, a TFT 6 embedded in the electric insulating membrane 4, an insulating membrane between the layers 8, an organic EL element 16, an oxygen cut-off layer 20, an oxygen supply layer 22, and a color conversion membrane 28. When oxygen is supplied from the oxygen supply layer 22 to the color conversion layer 26 contained in the color conversion membrane 28, deterioration of the fluorescent intensity of the color conversion layer 26 at the time of continuous drive is prevented. And since the oxygen cut-off layer 20 is provided between the oxygen supply layer 22 and the organic EL element 16, the organic EL element 16 is not deteriorated as oxygen does not come from the oxygen supply layer 22 to the organic EL element 16.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-187975

(P2003-187975A)

(43)公開日 平成15年7月4日(2003.7.4)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト*(参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A 3 K 0 0 7

33/02

33/02

33/04

33/04

33/12

33/12

E

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2001-384241(P2001-384241)

(22)出願日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 柴田 暢

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 蜂屋 聡

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 熊 均

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

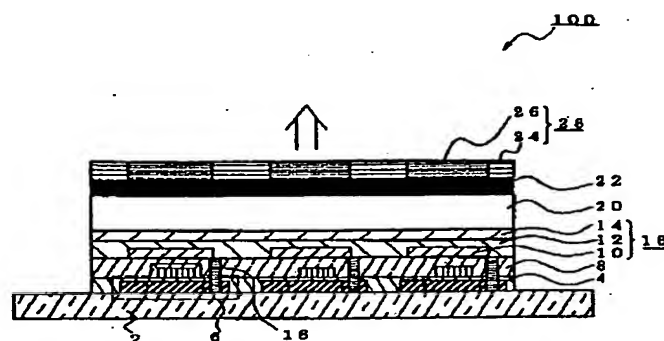
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス発光装置

(57)【要約】

【課題】 色変換層の劣化を抑制できる有機E L発光装置を提供する。

【解決手段】 有機E L発光装置100は、支持基板2上に、矢印が示す光を取り出す方向に、電気絶縁膜4に埋設したTFT6、層間絶縁膜8、有機E L素子16、酸素遮断層20、酸素供給層22及び色変換部材28を備えている。色変換部材28に含まれる色変換層26に、酸素供給層22から酸素が供給されると、連続駆動時の色変換層26の蛍光強度の劣化が防止される。また、酸素遮断層20が、酸素供給層22と有機E L素子16の間にあるため、有機E L素子16には酸素供給層22から酸素が移行しないので有機E L素子16は劣化しない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機エレクトロルミネッセンス素子と、前記有機エレクトロルミネッセンス素子の発する光を異なる波長の光に変換する色変換層と、前記色変換層に酸素を供給するための酸素供給層とを含む有機エレクトロルミネッセンス発光装置。

【請求項2】 前記酸素供給層と、前記有機エレクトロルミネッセンス素子との間に酸素遮断層を有する請求項1に記載の有機EL発光装置。

【請求項3】 前記酸素供給層と、前記色変換層とを積層したことを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス発光装置。

【請求項4】 前記酸素供給層と、前記色変換層とを並置したことを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス発光装置。

【請求項5】 有機エレクトロルミネッセンス素子と、前記有機エレクトロルミネッセンス素子の発する光を異なる波長の光に変換する色変換層と、外部から前記色変換層へ酸素を透過させる酸素透過性基板とを含む有機エレクトロルミネッセンス発光装置。

【請求項6】 前記色変換層の膜厚を H (μm)、前記酸素透過性基板の酸素透過量を P ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)としたとき、 $P/H > 0.03$ である請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス発光装置。

【請求項7】 前記色変換層の表面積の50%以上が、前記酸素透過性基板に接している請求項5又は6に記載の有機エレクトロルミネッセンス発光装置。

【請求項8】 前記酸素透過性基板と前記有機エレクトロルミネッセンス素子との間に酸素遮断層を有する請求項5～7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス発光装置。

【請求項9】 前記酸素透過性基板が、光学的に透明である請求項5～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス発光装置。

【請求項10】 前記酸素透過性基板が多孔質ガラスからなる請求項5～9のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、民生用及び工業用の表示機器（ディスプレイ）あるいはプリンターヘッドの光源等に好適に用いられる有機エレクトロルミネッセンス（EL）発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電界発光を利用したEL素子は、自己発光が可能であり、視認性が高く、また、完全固体であるため、耐衝撃性に優れる等の特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。特に、発光材料として有機化合物を用いた有機EL発光装置は、印加電圧を大幅に低くすることが

できるとともに、薄型かつ小型化が容易であって、消費電力を小さくできることから、その実用化が積極的に図られている。

【0003】これら有機EL発光装置では、有機EL素子の発する光を異なる波長の光に変換する色変換層を設けて、フルカラー表示を可能としている。例えば、色変換層は、青色光を主に含む光を赤色光又は緑色光に変換して、青赤緑の三原色によるフルカラー表示を実現している。ここで、色変換層は、蛍光色素のみ、又は、蛍光色素とバインダー樹脂から構成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】色変換層に励起光である有機EL素子の発する光が照射されると、基底状態にある蛍光色素は、励起光を吸収して励起一重項状態となる。この励起一重項状態は、数～数百ナノ秒の寿命が経過した後、蛍光を発しながら基底状態に戻る。このような現象により、励起光は効率よく所望の波長の光に変換される。励起一重項状態は、電子的に活性な状態ではあるが、その寿命が短いため、他の蛍光色素又はバインダー樹脂と相互作用しにくい傾向にある。しかし、一重項状態に励起された蛍光色素は、ある確率で必ず励起三重項状態へ項間交差して遷移する。この励起三重項状態は、励起一重項状態に比べ、数百ナノ秒～数千マイクロ秒という長い励起寿命を有するため、他の蛍光色素又はバインダー樹脂との相互作用により色素構造が変化しやすい。従って、色変換層に長時間励起光を照射し続けると、徐々に蛍光性が低下するという現象、即ち、色変換効率低下（劣化する）という問題が生じた。従って、本発明は、色変換層の劣化を抑制できる有機EL発光装置を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】ここで、本発明者らは、色変換層の劣化対策を鋭意検討した結果、色変換層の劣化を抑制するために、励起三重項状態にある蛍光色素からエネルギーを受け取り、蛍光色素を基底状態に戻すような添加剤を加えればよいことを見出した。しかも、そのためには、添加剤の最低励起状態、即ち最低励起三重項のエネルギーレベルが、蛍光色素の三重項エネルギーレベルよりも低いことが必要であることを見出した。一方、蛍光色素の三重項状態からエネルギーを受け取る物質として酸素が知られている。その理由は、酸素の基底状態が三重項状態であり、励起三重項状態になる確率が高いためである。実際に、酸素の存在下にて、色変換層に励起光を照射したところ、色変換層の劣化が抑制されることが分かった。

【0006】そこで、有機EL素子と、有機EL素子の発する光を異なる波長の光に変換する色変換層と、色変換層に酸素を供給するための酸素供給層とを含む有機EL発光装置が提供される。その結果、酸素供給層により、色変換層に酸素を供給できるため、色変換層の連続

駆動時における蛍光強度の劣化を抑制する（色変換層の寿命を延ばす）ことができた。ところが、有機EL素子、特に、有機EL素子の電子注入部分（陰極又は電子注入層）の仕事関数が小さいため、酸素の存在によって、酸化され、電子注入性が著しく低下する。また、有機EL素子の有機発光媒体は、有機物で構成されるため、無機物に比べて、駆動時に、酸素ラジカルにより、酸化されたり、分解劣化されやすい。即ち、酸素の存在が、有機EL素子の劣化を促進しやすいことが分かった。そのため、特に色変換層と有機EL素子とを組み合わせさせたカラー化有機EL素子においては、酸素供給層と、有機EL素子との間に酸素遮断層を有することがより好ましい。即ち、酸素遮断層を設けることにより、酸素供給層から供給される酸素による、有機EL素子の酸化を防ぐことができる。

【0007】以上の有機EL発光装置の具体的な構成としては、酸素供給層と色変換層とを積層してもよいし、酸素供給層と前記色変換層とを並置してもよい。

【0008】本発明の別の態様は、有機EL素子と、有機EL素子の発する光を異なる波長の光に変換する色変換層と、外部から色変換層へ酸素を透過させる酸素透過性基板とを含む有機EL発光装置である。酸素透過性基板により、この基板を通して、大気中から色変換層に酸素を供給できるため、色変換層の寿命が長くなる。酸素透過性基板の意味は、大気中から色変換層に酸素を供給できる基板であって、酸素透過量の高い基板であってもよいし、発光装置の製造及び表示品質に影響を与えない基板の一部分に、酸素供給孔を設けてもよい。例えば、基板の表示領域の周辺に酸素供給孔（基板の貫通孔）を設けてもよい。

【0009】また、色変換層の膜厚を H （ μm ）、酸素透過性基板の酸素透過量を P （ $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）としたとき、 $P/H > 0.03$ を満たすことが好ましい。より好ましくは、 $P/H > 0.3$ 、さらに好ましくは $P/H > 3$ である。ここで、 H は、色変換層の最大膜厚であり、酸素透過量は、ASTM D3985、ASTM D1434、JIS Z1707、JIS K7126による試験方法により定義される。酸素透過量は、酸素透過性基板の材質、その板厚、基板の表面処理状態（例えば、外気側に酸素富化膜処理等）によって調節できる。 $P/H > 0.03$ とすることで、色変換機能の劣化をより効果的に抑制できる理由の1つとして、下記の蛍光色素劣化防止機構が考えられる。しかし、本発明は下記の蛍光色素劣化防止機構によるものに限定されない。励起三重項状態になった色変換層内の蛍光色素は、酸素にエネルギーを渡し、安定な基底状態にもどり、エネルギーを受け取った酸素は、熱的に放射失活して、通常の三重項基底状態に戻ると考えられる。すなわち、色変換層の蛍光色素分子は、有機EL素子の発する光にて励起され、ある確率で励起三重項状態に項間交差による遷移が

あったとしても、酸素分子の存在により、劣化することなく、基底状態に戻るというサイクルを繰り返すことによって、色変換層の劣化が抑制されと考えられる。従って、蛍光色素からエネルギーを受け取る酸素の分子数は、色変換層内の蛍光色素の分子数と同じか多いことが好ましいと考えられる。ここで、酸素透過性基板の酸素透過量を P （ $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）、色変換層と接する面積を A （ m^2 ）、色変換層の膜厚を H （ μm ）、色変換層内の蛍光色素濃度を C （ mol/m^3 ）とする。1日（常圧、常温（ 20°C ））で、色変換層の蛍光色素の分子数以上の酸素分子が、酸素透過性基板を透過して、色変換層に供給されたとすると、

$$P(\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}) \times A(\text{m}^2) / 24000(\text{cc}) \geq A(\text{m}^2) \times H(\mu\text{m}) \times 10^{-6} \times C(\text{mol}/\text{m}^3)$$

を満たす。ところで、色変換層内の蛍光色素が十分な色変換能を発揮する（有機EL素子の光を効率よく吸収し効率よく蛍光に変換する）ためには、蛍光色素濃度を 1×10^{-3} （ mol/l ）、即ち、 1 （ mol/m^3 ）以上にすることが多い。よって、 $P/H \geq 0.024$ とすることにより、多くの場合、色変換層の劣化の抑制が可能になると考えられる。ただし、蛍光色素の種類によっては、十分な色変換能を発揮するために必要な蛍光色素濃度が 1 （ mol/m^3 ）以上でない場合がある。このような場合は、上記式より算出される P/H を目安として適宜酸素透過量を調節すればよい。また、より短時間で過剰の酸素を色変換層に供給する方が、色変換層内への酸素の拡散を考慮すると、蛍光色素の劣化をより確実に抑制できると考えられる。よって、 P/H は可能な限り大きくすることが好ましい。

【0010】また、色変換層の表面積の50%以上が、酸素透過性基板に接していることが好ましい。より好ましくは、60%以上が酸素透過性基板に接する。色変換層に酸素を供給する場合、色変換層と酸素透過性基板との接触面積が大きいと、色変換層内全てに酸素が拡散する速度が大きくなるので好ましい。「色変換層の表面積」は、色変換層の下面のみならず、側面、さらに上面のいずれの面も含む。例えば、色変換層が酸素透過性基板内に埋め込まれていて、色変換層の下面と側面が酸素透過性基板と接触していてもよい。さらに、色変換層と酸素透過性基板の界面が凹凸面であってもよく、また、色変換層の形状が台形状（長辺が酸素透過性基板との界面）であってもよい。

【0011】また、酸素透過性基板と有機エレクトロルミネッセンス素子との間に酸素遮断層を有することが好ましい。酸素遮断層を設けることにより、酸素透過性基板から透過する酸素による、有機EL素子の酸化を防ぐことができる。

【0012】また、酸素透過性基板が、光学的に透明であることが好ましい。酸素透過性基板を透明にすること

により、色変換層からの蛍光の発光を効率よく取出すことができる。

【0013】また、酸素透過性基板が多孔質ガラスからなることが好ましい。多孔質ガラスとすることにより、この基板を通して、大気中から色変換層に酸素を供給できる上、透明性を維持したまま、発光装置の機械的強度を高めることができる。多孔質ガラスの意味は、基板全体に多孔質であるという意味だけではなく、基板の一部に多孔質部分があってもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機EL発光装置の部材について説明する。

1. 有機EL素子

有機EL素子は、電極である陽極層と陰極層が有機発光媒体を挟持している。

(1) 有機発光媒体

有機発光媒体は、電子と正孔とが再結合して、EL発光が可能な有機EL発光層を含む媒体と定義することができる。かかる有機発光媒体は、例えば、陽極層上に、以下の各層を積層して構成することができる。

- ①有機EL発光層
- ②正孔注入層／有機EL発光層
- ③有機EL発光層／電子注入層
- ④正孔注入層／有機EL発光層／電子注入層
- ⑤有機半導体層／有機EL発光層
- ⑥有機半導体層／電子障壁層／有機EL発光層
- ⑦正孔注入層／有機EL発光層／付着改善層

これらの中で、④の構成が、より高い発光輝度が得られ、耐久性にも優れていることから通常好ましく用いられる。

【0015】(i) 材料

有機発光媒体における発光材料としては、例えば、p-クオターフェニル誘導体、p-クインクフェニル誘導体、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物、金属キレート化オキシノイド化合物、オキサジアゾール系化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、ブタジエン系化合物、ソノタリイミド化合物、バリレン誘導体、アルダジン誘導体、ピラジリン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、スチリルアミン誘導体、クマリン系化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体、ポリフェニル系化合物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0016】また、これらの有機発光材料のうち、芳香族ジメチリディン系化合物としての、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-tert-ブチルフェニルビニル) ビフェニル(DTBPBBi)や、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル(DPVBi)、及びこれらの誘導体がより好ましい。さらに、ジスチリルアリーレ

ン骨格等を有する有機発光材料をホスト材料とし、当該ホスト材料に、ドーパントとしての青色から赤色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系材料、あるいはホストと同様の蛍光色素をドーパした材料を併用することも好適である。より具体的には、ホスト材料として、上述したDPVBi等を用い、ドーパントとして、N, N-ジフェニルアミノベンゼン(DPAVB)等を用いることが好ましい。また、前記のような低分子材料(数平均分子量10,000未満)の他に、高分子材料(数平均分子量10,000以上)を用いることも好ましい。具体的には、ポリアリーレンビニレン及びその誘導体(PPV)、ポリフルオレン及びその誘導体、フルオレン含有共重合体等が挙げられる。

【0017】(ii) 厚さ

また、有機発光媒体の厚さについては特に制限はないが、例えば、厚さを5nm~5μmとすることが好ましい。この理由は、有機発光媒体の厚さが5nm未満となると、発光輝度や耐久性が低下する場合があります、一方、有機発光媒体の厚さが5μmを超えると、印加電圧の値が高くなる場合があるためである。また、このような理由から、有機発光媒体の厚さを10nm~3μmとすることがより好ましく、20nm~1μmとすることがさらに好ましい。

【0018】(2) 電極

以下、電極としての陽極層及び陰極層について説明する。尚、本発明では、電極は、有機EL発光装置の構成に応じて、下部電極及び上部電極のいずれにも該当する。

【0019】(i) 陽極層

陽極層には、仕事関数の大きい(例えば、4.0eV以上)金属、合金、電気導性化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。これらの具体例としては、インジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、インジウム銅(CuIn)、酸化スズ(SnO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、金、白金、パラジウム等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0020】また、陽極層を光を取り出す側の電極として用いる場合には、当該陽極層を透明電極とすることが好ましい。透明電極の材料としては、ITO、IZO、CuIn、SnO₂、ZnO等の透明導電性材料が挙げられる。このうち、非結晶性で表面平滑性が高く、有機ELの欠陥が少なくなるという点から、IZOがより好ましい。

【0021】また、陽極層の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、CVD法(Chemical Vapor Deposition)、MOCVD法(Metal Oxide Chemical Vapor Deposition)、プラズマCVD法等の乾燥状態での成

膜が可能な方法が挙げられる。

【0022】また、陽極層の膜厚も特に制限されるものではないが、例えば、10～1,000nmとするのが好ましく、10～200nmとするのがより好ましい。

【0023】(ii) 陰極層

陰極層には、仕事関数の小さい（例えば、4.0eV未満）金属、合金、電気導性化合物又はこれらの混合物あるいは含有物を使用することが好ましい。これらの具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、セシウム、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミニウム-リチウム合金、インジウム、希土類金属、これらの金属と有機発光媒体材料との混合物、及びこれらの金属と電子注入層材料との混合物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0024】また、陰極層の膜厚についても、陽極層と同様に、特に制限されるものではないが、具体的に10～1,000nmとするのが好ましく、10～200nmとするのがより好ましい。

【0025】2. 色変換層

色変換層は、有機EL素子の発光を吸収して、より長波長の蛍光を発光する機能を有する。例えば、青色光を主に含む光を緑色光又は赤色光に変換する。尚、色変換層の他に、色再現性をよくするためにカラーフィルターを含んでもよい。

【0026】各色変換層は、有機EL素子の発光領域、例えば、陽極と陰極との交差部分の位置に対応して配置してあることが好ましい。このように構成することにより、陽極と陰極との交差部分における有機EL発光層が発光した場合に、その光を各色変換層が受光して、異なる色（波長）の発光を外部に取り出すことが可能になる。この場合、特に、有機EL素子が青色発光するとともに、色変換層によって、緑色、赤色発光に変換可能な構成とすると、一つの有機EL素子であっても、青色、緑色、赤色の光の三原色が得られ、フルカラー表示が可能であることから好適である。

【0027】(1) 材料

色変換層の材料は特に制限されるものではないが、例えば、蛍光色素及びバインダー樹脂、又は蛍光色素のみからなり、蛍光色素及びバインダー樹脂は、蛍光色素を顔料樹脂及び／又はバインダー樹脂中に溶解又は分散させた固形状態のものを挙げることができる。

【0028】具体的な蛍光色素について説明すると、有機EL素子における近紫外光から紫色の発光を青色発光に変換する蛍光色素としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン(Bis-MBS)、トランス-4,4'-ジフェニルスチルベン(DPS)等のスチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン(クマリン4)等のクマリン系色素を挙げることができる。

【0029】また、有機EL素子における青色、青緑色

又は白色の発光を緑色発光に変換する場合の蛍光色素については、例えば、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-トリフルロメチルキノリジノ(9,9a,1-g h)クマリン(クマリン153)、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)、3-(2'-ベンゾイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン(クマリン7)等のクマリン色素、その他クマリン色素系染料であるベシックイエロー51、また、ソルベントイエロー11、ソルベントイエロー116等のナフタルイミド色素を挙げることができる。

【0030】また、有機EL素子における青色から緑色までの発光、又は白色の発光を、橙色から赤色までの発光に変換する場合の蛍光色素については、例えば、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)等のシアニン系色素、1-エチル-2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)-ピリジニウム-パークロレート(ピリジン1)等のピリジン系色素、ローダミンB、ローダミン6G等のローダミン系色素、その他にオキサジン系色素等が挙げられる。

【0031】さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料等)も蛍光性があれば蛍光色素として選択することが可能である。また、蛍光色素をポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、メラニン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の顔料樹脂中に予め練り込んで顔料化したものでもよい。

【0032】一方、バインダー樹脂は、透明な(可視光における光透過率が50%以上)材料が好ましい。例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂(高分子)が挙げられる。

【0033】尚、蛍光媒体を平面的に分離配置するために、フォトリソグラフィ法が適用できる感光性樹脂も選ばれる。例えば、アクリル酸系、メタクリル酸系、ポリケイ皮酸ビニル系、環ゴム系等の反応性ビニル基を有する光硬化型レジスト材料が挙げられる。また、印刷法を用いる場合には、透明な樹脂を用いた印刷インキ(メジウム)が選ばれる。例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂のモノマー、オリゴマー、ポリマーまた、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂を用いることができる。

【0034】(2) 形成方法

色変換層が、主に蛍光色素からなる場合は、所望の色変換層のパターンが得られるマスクを介して真空蒸着又はスパッタリング法で成膜することが好ましい。一方、色変換層が、蛍光色素と樹脂からなる場合は、蛍光色素と樹脂と適当な溶剤とを混合、分散又は可溶化させて液状物とし、当該液状物を、スピンコート、ロールコート、キャスト法等の方法で成膜し、その後、フォトリソグラフィ法で所望の色変換層のパターンにパターンニングしたり、スクリーン印刷、インクジェット法等の方法で所望のパターンにパターンニングして、色変換層を形成するのが好ましい。

【0035】(3) 厚さ

色変換層の厚さは、有機EL素子の発光を十分に受光(吸収)するとともに、蛍光の発生機能を妨げるものでなければ、特に制限されるものではないが、例えば、10nm~1,000 μ mとすることが好ましく、0.1 μ m~500 μ mとすることがより好ましく、5 μ m~100 μ mとすることがさらに好ましい。この理由は、色変換層の厚さが10nm未満となると、機械的強度が低下したり、積層することが困難となる場合があるためである。一方、色変換層の厚さが1mmを超えると、光透過率が著しく低下して、外部に取り出せる光量が低下したり、あるいは有機EL発光装置の薄型化が困難となる場合があるためである。

【0036】3. 遮光層

遮光層は、有機EL素子から発せられた不必要な光を遮光して、混色を防止し、視野角特性を向上させる。遮光層の材料としては、例えば以下の金属及び黒色色素を挙げることができる。金属の種類としては、Ag、Al、Au、Cu、Fe、Ge、In、K、Mg、Ba、Na、Ni、Pb、Pt、Si、Sn、W、Zn、Cr、Ti、Mo、Ta、ステンレス等の1種又は2種以上の金属又は合金が挙げられる。また、上記金属の酸化物、窒化物、硫化物、硝酸塩、硫酸塩等を用いてもよく、必要に応じて炭素が含有されていてもよい。上記遮光層の材料は、スパッタリング法、蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法、電析法、電気メッキ法、化学メッキ法等の方法により、透光性基板状に成膜され、フォトリソグラフィ法等によりパターンニングを行って、遮光層のパターン(平面的に分離配置)を形成することができる。また、黒色色素としては、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック、前記カラーフィルタ色素を混合して黒色化したものが挙げられる。これらの黒色色素又は前記金属材料を色変換層で用いたバインダー樹脂中に溶解又は分散させた固体状態とし、色変換層と同様な方法でパターンニングしてパターン化された遮光層を形成する。ここでこの遮光層は酸素透過性基板の一部にしてもよい。その結果、色変換層の表面積の50%以上が酸素透過性基板に接するので好ましい。

【0037】遮光層の膜厚は、通常10nm~1mmの範囲内の値、好ましくは1 μ m~1mmの範囲内の値、より好ましくは5 μ m~100 μ mの範囲内の値である。また、遮光層の表面形状は格子状でもストライプ状でもよいが、格子状がより好ましい。遮光層の透過率は、有機EL素子の光又は色変換層からの光を発する領域、即ち波長400nm~700nmの可視領域における光において10%以下であることが好ましく、1%以下がさらに好ましい。10%を超えるとEL素子の光又は色変換層からの光が正面の色変換層のみならず隣接の色変換層に入り込み、遮光層としての機能を十分果たさなくなるおそれがある。また、遮光層の少なくとも色変換層と接する側面において、波長400nm~700nmの可視領域における光の反射率を10%以上の値、より好ましくは、50%以上の値とするといよい。このような範囲に反射率を制御することにより、色変換層からの光を有効に取り出して、有機EL表示装置の輝度を高め、視認性をより高めることができる。光の反射率を調整するためには、前記金属材料をそのまま遮光層のパターンとして用いるか、黒色色素のみ、又は黒色色素とバインダー樹脂とからなる遮光層のパターンに、上記金属材料をスパッタリング法、蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法等の方法で成膜することにより調整することができる。

【0038】4. 酸素供給層

酸素供給層は、色変換層に対して酸素を供給できるものであれば制限されない。酸素供給層の具体例としては、十分酸素をバブリングした液体(例えば、フロリナート、シリコンオイル)、又はゲル状物質(シリコンゲル、フルオロゲル、天然物系ゲル等)、人工血液、ポリフィリン、TiO₂、光触媒及び水の混合物を含む層等が挙げられる。また、空気等の酸素を含む気体から構成されていてもよい。ここで、酸素供給層と色変換層を併置した例としては、遮光層部分に酸素供給層を一部配置させ、色変換層の側面に酸素を供給することができる。より、具体的には、遮光層の幅を光の取出し方向に向けて、漸次、又は、段階的に小さくしたオーバーハング形断面形状又はT字形断面形状にして、色変換層との隙間に酸素供給層を配置する。また、酸素供給層は、遮光層に含まれていてもよい。具体的には、二酸化マンガ、過マンガン酸カリウム、クロム酸カリウム等の酸化物が挙げられる。ここで、酸素供給層の厚さは、有機EL発光装置の精細度にもよるが、0.1 μ m~1mm、好ましくは、0.5 μ m~100 μ m、より好ましくは、1 μ m~20 μ mである。0.1 μ mより小さいと、十分に、色変換層への酸素供給されず、1mmより大きいと、有機EL素子の光が拡散して、所望の色変換層の入射が妨げられるので、視認性が低下(色にじみ、混色、視野角依存)する。

【0039】5. 酸素遮断層

酸素遮断層は、酸素供給層から供給された酸素が、有機EL素子と接触するのを遮断できるものであれば制限されない。酸素遮断層の酸素透過量は、 $0.1 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 未満が好ましく、 $0.01 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 未満であることがより好ましい。具体的な材料としては、透明無機物、透明樹脂、封止液が挙げられる。まず、透明無機物が最も好ましい。より具体的には、 SiO_2 、 SiO_x 、 SiO_xNy 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlO_xNy 、 TiO_2 、 TiO_x 、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)、IZO ($\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$)、 SnO_2 、 ZnO 、インジウム銅 (CuIn)、金、白金、パラジウム等の一種単独又は二種以上の組み合わせ等の透明無機物が挙げられる。この場合には、有機EL素子又は色変換層を劣化させないように、低温 (100°C 以下) で、成膜速度を遅くして成膜するのが好ましく、具体的にはスパッタリング、蒸着、CVD、イオンプレーティング等の方法が好ましい。また、これらの透明無機物は、非晶質(アモルファス)であることが、酸素の遮断効果が高いので好ましい。次に、透明樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリルニトリル、セロファン、ナイロン6、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂、ポリ3フッ化塩化エチレン、PCTFE (ポリクロロトリフルオロエチレン)、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン)、等のフッ素を含む樹脂が好ましい。これらの膜は、二軸延伸法にてフィルム化したり、他の汎用の樹脂膜にコーティングされていてもよい。次に、封止液としては、不活性液体が有機EL素子を劣化させないので好ましく、具体的には、フッ化炭化水素、シリコンオイル等が挙げられる。

【0040】ここで、酸素遮断層の厚さは、酸素供給層と同様に、有機EL発光装置の精細度にもよるが、 $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ 、好ましくは、 $0.5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である。 $0.1 \mu\text{m}$ より小さいと、酸素遮断効果がなくなり、 1 mm より大きいと、有機EL素子の光が拡散して、所望の色変換層の入射が妨げられるので、視認性が低下(色にじみ、混色、視野角依存)する。

【0041】6. 酸素透過性基板

酸素透過性基板は、基板を通して色変換層へ酸素を透過できるものであれば制限されない。また、酸素透過性基板を支持基板として使用する場合は、機械的強度や、寸法安定性に優れていることが好ましい。

【0042】このような酸素透過性基板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、メラミン樹脂、マレイン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、セルロース樹脂、メタクリル酸メチル樹脂、

テトラフルオロエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等の有機材料が好ましい。これらの樹脂は、単一でもよいし、複数組み合わせ用いてもよい。複数組み合わせるときは、積層構造であってもよいし、色変換層の側面に存在する樹脂と下地の樹脂を異なるものにしてもよい。より具体的には、図3の酸素透過性基板は30のみならず30と24にしてもよい。ここでは24は遮光層でも透明層でもよい。酸素透過性基板を30と24にした場合は色変換層と酸素透過性基板の接触面積は一般に色変換層の表面積の50%を超えるようになるので好ましい。

【0043】無機材料からなる酸素透過性基板は、一般に酸素透過性が低いので、好ましくはない。ただし、多孔質化して、酸素を外気から取り入れられたり、基板内に酸素を保持できるのであれば、その限りではない。例えば、多孔質化ガラス板、多孔質化セラミックス板等が挙げられるが、具体的な材料としては、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化ゲルマニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化鉛、酸化ナトリウム、酸化ジルコニア、酸化ナトリウム、酸化リチウム、酸化硼素、窒化シリコン、ソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス等を挙げることができる。また、酸素透過性基板が、酸素富化膜であれば、より好ましい。酸素富化膜は、大気中の空気から、選択性よく酸素を取り入れることができるので、色変換層に大気よりも高濃度の酸素を供給できる(20%から30%)。酸素富化膜の酸素/窒素の分離係数は2以上であることが好ましく、例えば、層状粘度鉱物であるモンモリロナイトにフッ素鎖を有する合成二分子膜とを複合化したものが挙げられる。

【0044】【実施形態1】図1は、本発明の一実施形態による有機EL発光装置を示す模式図である。この有機EL発光装置100は、光を基板と反対側から取り出す上取り出しタイプである。有機EL発光装置100は、支持基板2上に、電気絶縁膜4に埋設されたTFT6、層間絶縁膜8、有機EL素子16、酸素遮断層20、酸素供給層22及び色変換部材28を備えている。有機EL素子16は、下部電極10と上部電極14の間に有機発光媒体12を挟持している。色変換部材28は色変換層26と遮光層24及びそれらを支持する封止基板(図示せず、図1の色変換層の上側)からなる。コンタクトホール18によりTFT6及び有機EL素子16が電気接続される。図中の矢印は光を取り出す方向を表す。

【0045】TFT6により駆動され、有機EL素子16から発せられた青色光は、酸素遮断層20、酸素供給層22を通過して色変換部材28に達する。色変換部材

28の色変換層26により、青色光の一部は、緑色光と赤色光に変換され、色変換部材28からは三色が発せられる。このとき、遮光層24は三色の混色を防止する。

【0046】色変換層26は、酸素供給層22から酸素が供給されるため、色変換層の劣化を防止できる。また、酸素遮断層20が、酸素供給層22と有機EL素子16の間にあるため、有機EL素子16には酸素供給層22から酸素が移行しないので劣化を防ぐことができる。

【0047】尚、この実施形態においては、酸素供給層22を色変換層26の下側に配置したが、上側（色変換層と封止基板との間）に配置してもよい。また、酸素供給層22は色変換層26に接して配置しているが、酸素を透過するものであれば、他の層が介在してもよい。

【0048】【実施形態2】図2は、本発明の他の実施形態による有機EL発光装置を示す模式図である。この図において、図1と同じ参照番号は同じ部材を示し、その説明は省略する。実施形態2の有機EL発光装置200は、酸素供給層22が色変換層26と並置していて、酸素供給層22は遮光層の存在する部分に一部存在するか、遮光層に含まれる他は、実施形態1の有機EL発光装置100と同じである。色変換層26は、酸素供給層22から酸素が供給されるため、色変換層の劣化を防止できる。また、酸素遮断層20が、酸素供給層22と有機EL素子16の間にあるため、有機EL素子16には酸素供給層22から酸素が移行しないので劣化を防ぐことができる。尚、この実施形態の酸素供給層22は、遮光層の存在する部分に一部存在するか、遮光層に含まれているが、遮光層とは別に色変換層26の片側、両側、上側、下側等に並置してもよい。

【0049】【実施形態3】図3は、本発明のさらに他の実施形態による有機EL発光装置を示す模式図である。この図において、図1と同じ参照番号は同じ部材を示し、その説明は省略する。有機EL発光装置300は、光を基板側から取り出す基板取り出しタイプである。有機EL発光装置300は、酸素透過性基板30上に、色変換部材28、酸素遮断層20、有機EL素子16を備えている。この図では、TFT等は省略している場合、又はパッシブ駆動の場合を示す。図中の矢印は光を取り出す方向を表す。この装置では、酸素透過性基板30は支持基板を兼ねている。色変換層26は、酸素透過性基板30を通して外部から酸素が供給されるため、色変換層の劣化を防止できる。また、酸素遮断層20が、酸素透過性基板30と有機EL素子16の間にあるため、有機EL素子16には酸素透過性基板30を透過した酸素が移行しないので劣化を防ぐことができる。

【0050】尚、この実施形態においては、酸素透過性基板30は色変換層26に接して配置しているが、酸素を透過するものであれば、他の層が介在してもよい。また、酸素透過性基板30の代わりに、実施形態1のように、酸素供給層を色変換層26と酸素遮断層20の間に

設けてもよいし、実施形態2のように、酸素供給層を色変換層26と並置して設けてもよい。さらに、実施形態1及び2の上取り出しタイプの装置においても、酸素供給層の代わりに酸素透過性基板を、色変換層の上部に設けてもよい。

【0051】

【実施例】実施例1（実施形態1型）

色変換基板の作製

102mm×133mm×1.1mmの支持基板（OA2ガラス：日本電気硝子社製）上に、ブラックマトリックス（BM）の材料としてV259BK（新日鉄化学社製）をスピンコートし、格子状のパターンになるようなフォトマスクを介して紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃でベークして、ブラックマトリックス（膜厚1.5μm）のパターンを形成した。次に、青色カラーフィルタの材料として、V259B（新日鉄化学社製）をスピンコートし、長方形（90μmライン、240μmギャップ）のストライプパターンが320本得られるようなフォトマスクを介して、BMに位置合わせして紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃でベークして、青色カラーフィルタ（膜厚1.5μm）のパターンを形成した。次に、緑色カラーフィルタの材料として、V259G（新日鉄化学社製）をスピンコートし、長方形（90μmライン、240μmギャップ）のストライプパターンが320本得られるようなフォトマスクを介して、BMに位置合わせして紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃でベークして、青色カラーフィルタの隣に緑色カラーフィルタ（膜厚1.5μm）のパターンを形成した。次に、赤色カラーフィルタの材料として、V259R（新日鉄化学社製）をスピンコートし、長方形（90μmライン、240μmギャップ）のストライプパターンが320本得られるようなフォトマスクを介して、BMに位置合わせして紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃でベークして、青色カラーフィルタと緑色カラーフィルタの間に赤色カラーフィルタ（膜厚1.5μm）のパターンを形成した。

【0052】次に、緑色変換層の材料として、0.04mol/kg（対固形分）となる量のクマリン6をアクリル系ネガ型フォトレジスト（V259PA、固形分濃度50%：新日鉄化学社製）に溶解させたインキを調製した。このインキを、先の基板上にスピンコートし、緑色カラーフィルタ上に相当する部分を紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃でベークして、緑色カラーフィルタ上に緑色変換膜のパターン（膜厚10μm）を形成した。次に、赤色変換層の材料として、クマリン6：0.53g、ペーシックバイオレット11：1.5g、ローダミン6G：1.5g、アクリル系ネガ型フォトレジスト（V259PA、固形分濃度50%：新日鉄化学社製）：100gに溶解させたインキを

調製した。このインキを、先の基板上にスピンコートし、赤色カラーフィルタ上に相当する部分を紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、180℃でベークして、赤色カラーフィルタ上に赤色変換膜のパターン（膜厚10μm）を形成し、色変換基板（色変換部材）を得た。

【0053】（2）TFT基板の作製

図4（a）～（i）は、ポリシリコンTFTの形成工程を示す図である。まず、112mm×143mm×1.1mmのガラス基板2（OA2ガラス、日本電気硝子（株）製）上に、減圧CVD（Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD）等の手法により、α-Si層40を積層した（図4（a））。次に、KrF（248nm）レーザ等のエキシマーレーザをα-Si層40に照射して、アニール結晶化を行い、ポリシリコンとした（図4（b））。このポリシリコンを、フォトリソグラフィにより、アイランド状にパターン化した（図4（c））。得られたアイランド化ポリシリコン41及び基板2の表面に、絶縁ゲート材料42を化学蒸着（CVD）等により積層して、ゲート酸化物絶縁層42とした（図4（d））。次に、ゲート電極43を、蒸着又はスパッタリングで成膜して形成し（図4（e））、ゲート電極43をパターニングするとともに、陽極酸化を行った（図4（f）～（h））。さらに、イオンドーピング（イオン注入）により、ドーピング領域を形成し、それにより活性層を形成して、ソース45及びドレイン47とし、ポリシリコンTFTを形成した（図4（i））。この際、ゲート電極43（及び図5の走査電極50、コンデンサー57の底部電極）をAl、TFTのソース45及びドレイン47をn+型とした。

【0054】次に、得られた活性層上に、層間絶縁膜（SiO₂）を500nmの膜厚でCRCVD法にて形成した後、信号電極線51及び共通電極線52、コンデンサ上部電極（A1）の形成と、第2のトランジスタ（Tr2）56のソース電極と共通電極との連結、第1のトランジスタ（Tr1）55のドレインと信号電極との連結を行った（図5、図6）。各TFTと各電極の連結は、適宜、層間絶縁膜SiO₂を弗酸によるウエットエッチングにより開口して行った。次に、CrとITOを順次、スパッタリングにより、それぞれ2000Å、1300Åで成膜した。この基板上にポジ型レジスト（HPR204：富士フィルムアーチ製）をスピンコートし、90μm×320μmのドット状のパターンになるようなフォトマスクを介して、紫外線露光し、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）の現像液で現像し、130℃でベークし、レジストパターンを得た。次に、47%臭化水素酸からなるITOエッチャントにて、露出している部分のITOをエッチングし、次に硝酸セリウムアンモニウム／過塩素酸水溶液（HCE：長瀬産業製）にて、Crをエッチングした。次に、

レジストをエタノールアミンを主成分とする剥離液（N303：長瀬産業製）で処理して、Cr/ITOパターン（下部電極：陽極）を得た。この際、Tr256と下部電極10が開口部59を介して接続された（図6）。次に、第二の層間絶縁膜として、ネガ型レジスト（V259BK：新日鉄化学社製）をスピンコートし、紫外線露光し、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）の現像液で現像した。次に、180℃でベークして、Cr/ITOのエッジを被覆した（ITOの開口部が70μm×200μm）有機膜の層間絶縁膜を形成した（図示せず）。

【0055】（3）有機EL発光装置の作製

このようにして得られた層間絶縁膜付き基板を純水及びイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、Airブローにて乾燥後、UV洗浄した。次に、TFT基板を、有機蒸着装置（日本真空技術製）に移動し、基板ホルダーに基板を固定した。尚、予め、それぞれのモリブテン製の加熱ボートに、正孔注入材料として、4, 4', 4'-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン（MTDATA）、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（NPD）、発光材料のホストとして、4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル（DPVBi）、ドーパントとして、1, 4-ビス[4-(N,N-ジフェニルアミノ)スチルベンゼン]（DPAVB）、電子注入材料及び陰極として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム（Alq）とLiをそれぞれ仕込み、さらに陰極の取出し電極としてIZO（前出）ターゲットを別のスパッタリング槽に装着した。

【0056】その後、真空槽を5×10⁻⁷torrまで減圧にしたのち、以下の順序で正孔注入層から陰極まで途中で真空を破らず一回の真空引きで順次積層した。まず、正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度0.1～0.3nm/秒、膜厚60nm及び、NPDを蒸着速度0.1～0.3nm/秒、膜厚20nm、発光層としては、DPVBiとDPAVBをそれぞれ蒸着速度0.1～0.3nm/秒、蒸着速度0.03～0.05nm/秒を共蒸着して膜厚50nm、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1～0.3nm/秒、膜厚20nm、さらに、陰極として、AlqとLiをそれぞれ蒸着速度0.1～0.3nm/秒、0.005nm/秒で共蒸着し、膜厚を20nmとした。次に、基板をスパッタリング槽に移動し、陰極の取出し電極としてIZOを、成膜速度0.1～0.3nm/秒で、膜厚200nmとし、有機EL素子を作製した。

【0057】次に、酸素遮断層として、有機EL素子の上部電極上に透明無機膜としてSiO_xN_y（O/O+N=50%：Atomic ratio）を低温CVDにより200nmの厚さで成膜した（尚、IZOも酸素

遮断層として機能する)。酸素透過量は $0.1 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 未満であった。次に、先ほど作製した色変換基板にて画素を位置合わせして表示部を被覆し、表示部周辺部はカチオン硬化製の接着剤(TB3102:スリーボンド製)で光硬化させて貼り合わせた。次に、このTFT基板と色変換基板の間に、酸素をバブリングしたフッ化炭化水素(フロリナートFC72:住友スリーエム社製、酸素溶解量は、常圧、 25°C で 65 ml/100 ml)を貼り合わせの隙間部分から注入し、隙間部分を封止して、酸素供給層とした。厚みは、約 $10 \mu\text{m}$ である。

【0058】(4)有機EL発光装置の評価

このようにして、アクティブ有機EL表示装置(図1)を作製し、その下部電極(ITO/Cr)と陰極の取出し電極(上部電極)(IZO)にDC7Vの電圧を印加(下部電極:(+)、上部電極:(-))したところ、各電極の交差部分(画素)が発光した。発光輝度は、色彩色差計(CS100, ミノルタ製)にて、青色カラーフィルタ部(青色画素)で 17 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.15$ 、 $Y=0.16$ の青色の発光、緑色変換層/緑色カラーフィルタ部(緑色画素)で 47 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.27$ 、 $Y=0.67$ の緑色の発光、赤色変換層/赤色カラーフィルタ部(赤色画素)で 16 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.64$ 、 $Y=0.35$ の赤色の発光が得られ、光の三原色が得られた。尚、その時の有機EL素子の発光輝度は 200 cd/m^2 (全画素発光に相当、各色画素に対してはその $1/3$ に相当)でCIE色度座標は、 $X=0.17$ 、 $Y=0.28$ の青色の発光であった。

【0059】次に、この駆動条件で、室温 22°C で1000時間駆動させたところ、青色画素が 12 cd/m^2 (初期1とした時0.71)、緑色画素が 33 cd/m^2 (初期1とした時0.70)、赤色画素が 11 cd/m^2 (初期1とした時0.69)であり、有機EL素子の輝度は 140 cd/m^2 (初期1とした時0.70)であった。また、有機EL素子を通常の乾燥窒素のような不活性気体にて封止した場合の有機EL素子の輝度劣化は、この駆動条件は、初期を1とした時に0.73であった。これより、ほとんど色変換層の効率低下がなく(表1)、酸素供給層を配置しても、酸素遮断層を配置したので、有機EL素子にほとんど影響がないことが分かった。

【0060】実施例2(実施形態1型)

実施例1において、酸素供給層として酸素を過剰にした乾燥空気(露点 -50°C 、酸素40%、窒素60%)としたこと(該乾燥空気を循環させたグローブボックス内にてTFT基板と色変換基板を貼りあわせた)以外は、同様に有機EL発光装置(図1)を作製した。その下部電極(ITO/Cr)と上部電極(IZO)にDC7Vの電圧を印加(下部電極:(+)、上部電極:(-))

したところ、各電極の交差部分(画素)が発光した。発光輝度は、色彩色差計(CS100, ミノルタ製)にて、青色カラーフィルタ部(青色画素)で 15 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.15$ 、 $Y=0.16$ の青色の発光、緑色変換層/緑色カラーフィルタ部(緑色画素)で 42 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.27$ 、 $Y=0.67$ の緑色の発光、赤色変換層/赤色カラーフィルタ部(赤色画素)で 14 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.64$ 、 $Y=0.35$ の赤色の発光が得られ、光の三原色が得られた。尚、その時の有機EL素子の発光輝度は 200 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.17$ 、 $Y=0.28$ の青色の発光であった。

【0061】次に、この駆動条件で、室温 22°C で1000時間駆動させたところ、青色画素が 11 cd/m^2 (初期1とした時0.73)、緑色画素が 29 cd/m^2 (初期1とした時0.69)、赤色画素が 10 cd/m^2 (初期1とした時0.71)であり、有機EL素子の輝度は 144 cd/m^2 (初期1とした時0.72)であった。また、有機EL素子を通常の乾燥窒素のような不活性気体にて封止した場合の有機EL素子の輝度劣化は、この駆動条件は、初期を1とした時に0.73であった。これより、ほとんど色変換層の効率低下がなく(表1)、酸素供給層を配置しても、酸素遮断層を配置したので、有機EL素子にほとんど影響がないことが分かった。

【0062】実施例3(実施形態3型)

$112 \text{ mm} \times 143 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ の支持基板として酸素透過性基板(ポリエーテルスルホン樹脂:住友ベークライト製:酸素透過量 $457 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$)を用いて、実施例1と同様に色変換基板を作製した。尚、この際、 $P/H=45.7$ であった。次に、平坦化膜としてアクリル系熱硬化性樹脂(V259PH:新日鉄化学社製)を先の基板上にスピンコートし、 180°C でベークして、平坦化膜(膜厚 $5 \mu\text{m}$)を形成した。次に、酸素遮断層として、透明無機膜として SiO_xNy ($\text{O}/\text{O}+\text{N}=50\%:\text{Atomic ratio}$)を低温CVDにより 200 nm の厚さで成膜した。酸素透過量は $0.1 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 未満であった。

【0063】次に、IZO(インジウム亜鉛酸化物)をスパッタリングにより 200 nm 膜厚で成膜した。次に、この基板上にポジ型レジスト(HPR204:富士フイルムアーネン製)をスピンコートし、 $90 \mu\text{m}$ ライン、 $20 \mu\text{m}$ ギャップのストライプ状のパターンになるようなフォトリソマスクを介して、色変換層又はカラーフィルタパターンと重なるように位置合わせをして紫外線露光し、TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)の現像液で現像し、 130°C でベークして、レジストパターンを得た。次に、5%硝酸水溶液からなるIZOエッチャントにて、露出している部分のIZOをエッチングした。次に、レジストをエタノールアミンを主成

分とする剥離液 (N303:長瀬産業製) で処理して、IZOパターン (下部電極:陽極、ライン数960本) を得た。

【0064】次に、第一の層間絶縁膜として、ネガ型レジスト (V259PA:新日鉄化学社製) をスピンコートし、フォトリソを介して、紫外線露光し、TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) の現像液で現像した。次に、180℃でベークして、IZOパターンのエッジを被覆した (IZOの開口部が70μm×290μm) 層間絶縁膜を形成した。次に、第二の層間絶縁膜 (隔壁) として、ネガ型レジスト (ZPN1100:日本ゼオン製) をスピンコートし、20μmライン、310μmギャップのストライプパターンになるようなフォトリソを介して、紫外線露光後、さらに露光後ベークを行なった。次に、TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) の現像液でネガレジストを現像し、IZOストライプに直交した有機膜の第二の層間絶縁膜 (隔壁) を形成した。

【0065】このようにして得られた基板を純水及びイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、Airブローにて乾燥後とUV洗浄した。有機蒸着装置 (日本真空技術製) に移動し、基板ホルダーに基板を固定した。尚、予め、それぞれのモリブテン製の加熱ボートに、正孔注入材料として、4, 4', 4'-トリリス [N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ] トリフェニルアミン (MTDATA)、4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (NPB)、発光材料のホストとして、4, 4'-ビス (2, 2'-ジフェニルビニル) ビフェニル (DPVBi)、ドーパントとして、1, 4'-ビス [4-(N,N'-ジフェニルアミノ) スチリルベンゼン] (DPAVB)、電子注入材料として、トリス (8-キノリノール) アルミニウム (Alq) とLiを、さらに陰極としてAlを、それぞれ仕込んだ。

【0066】その後、真空槽を 5×10^{-7} torrまで減圧にしたのち、以下の順序で正孔注入層から陰極まで途中で真空を破らず一回の真空引きで順次積層した。まず、正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度0.1~0.3 nm/秒、膜厚60 nm及び、NPBを蒸着速度0.1~0.3 nm/秒、膜厚20 nm、発光層としては、DPVBiとDPAVBをそれぞれ蒸着速度0.1~0.3 nm/秒、蒸着速度0.03~0.05 nm/秒を共蒸着して膜厚50 nm、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1~0.3 nm/秒、膜厚20 nm、AlqとLiをそれぞれ蒸着速度0.1~0.3 nm/秒、0.005 nm/秒で共蒸着して、膜厚20 nm、陰極としてAlを蒸着速度0.1~0.3 nm/秒、膜厚150 nmとし、有機EL素子を作製した。

【0067】次に、この基板を乾燥窒素 (露点-50℃) を循環したグローブボックス内に移動し、102 mm

×133 mm×1.1 mmの青板ガラスにて表示部を被覆し、表示部周辺部はカチオン硬化製の接着剤 (TB3102:スリーボンド製) で光硬化させて貼り合わせ、パッシブ型有機EL表示装置 (図3) を作製した。その下部電極 (IZO) と上部電極 (Al) に、 $Duty = 1/120$ にて、15Vの電圧を印加 (下部電極: (+)、上部電極: (-)) したところ、各電極の交差部分 (画素) が発光した。発光輝度は、色彩色差計 (CS100, ミノルタ製) にて、青色カラーフィルタ部 (青色画素) で 16 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.15$ 、 $Y=0.16$ の青色の発光、緑色変換層/緑色カラーフィルタ部 (緑色画素) で 45 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.27$ 、 $Y=0.67$ の緑色の発光、赤色変換層/赤色カラーフィルタ部 (赤色画素) で 15 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.64$ 、 $Y=0.35$ の赤色の発光が得られ、光の三原色が得られた。尚、その時の有機EL素子の発光輝度は 200 cd/m^2 (全画素発光に相当) でCIE色度座標は、 $X=0.17$ 、 $Y=0.28$ の青色の発光であった。

【0068】次に、この駆動条件で、室温22℃で1000時間駆動させたところ、青色画素が 10 cd/m^2 (初期1とした時0.67)、緑色画素が 27 cd/m^2 (初期1とした時0.60)、赤色画素が 9 cd/m^2 (初期1とした時0.60) であり、有機EL素子の輝度は 126 cd/m^2 (初期1とした時0.63) であった。また、有機EL素子を通常の乾燥窒素のような不活性気体にて封止した場合の有機EL素子の輝度劣化は、この駆動条件は、初期を1とした時に0.65であった。これより、ほとんど色変換層の効率低下がなく (表1)、酸素供給層を配置して、酸素遮断層を配置したので、有機EL素子にほとんど影響がないことが分かった。

【0069】比較例1 (酸素供給層なし)

実施例1において、真空脱気を行ったフッ化炭化水素 (フロリナートFC72:住友スリーエム社製、酸素溶解量は、常圧、25℃で $<1 \text{ ml}/100 \text{ ml}$) を貼りあわせの隙間部分から注入し、隙間部分を封止して、酸素供給層としたこと以外は、同様に、有機EL発光装置を作製した。その下部電極 (ITO/Cr) と上部電極 (IZO) にDC7Vの電圧を印加 (下部電極:

(+)、上部電極: (-)) したところ、各電極の交差部分 (画素) が発光した。初期の発光輝度は、実施例1と同様であった。即ち、色彩色差計 (CS100, ミノルタ製) にて、青色カラーフィルタ部 (青色画素) で 17 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.15$ 、 $Y=0.16$ の青色の発光、緑色変換層/緑色カラーフィルタ部 (緑色画素) で 47 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.27$ 、 $Y=0.67$ の緑色の発光、赤色変換層/赤色カラーフィルタ部 (赤色画素) で 16 cd/m^2 でCIE色度座標は、 $X=0.64$ 、 $Y=0.35$ の赤

色の発光が得られ、光の三原色が得られた。尚、その時の有機EL素子の発光輝度は $200\text{cd}/\text{m}^2$ （全画素発光に相当）でCIE色度座標は、 $X=0.17$ 、 $Y=0.28$ の青色の発光であった。

【0070】次に、この駆動条件で、室温 22°C で1000時間駆動させたところ、青色画素が $12\text{cd}/\text{m}^2$ （初期1とした時0.71）、緑色画素が $28\text{cd}/\text{m}^2$ （初期1とした時0.60）、赤色画素が $5\text{cd}/\text{m}^2$ （初期1とした時0.31）であり、有機EL素子の輝度は $140\text{cd}/\text{m}^2$ （初期1とした時0.70）であった。また、有機EL素子を通常の乾燥窒素のような不活性気体にて封止した場合の有機EL素子の輝度劣化は、この駆動条件は、初期を1とした時に0.73であった。この結果、緑色、赤色変換層の効率低下が認められ（表1）、特に赤色変換層の劣化が著しかった。これは、酸素供給層を配置しなかったため、色変換層が劣化したものと考えられる。

【0071】比較例2（酸素透過性基板なし）

実施例3において、酸素透過性基板の代わりに、ガラス基板（OA2ガラス、日本電気硝子（株）製：酸素透過量： $<0.1\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ）を用いたこと以外は同様に、有機EL発光装置を作製した。この際、 $P/H<0.01$ であった。その下部電極（IZO）と上部電極（Al）に、 $\text{Duty}=1/120$ にて、15Vの電圧を印加（下部電極：（+）、上部電極：（-））したところ、各電極の交差部分（画素）が発光した。初期の発光輝度は、実施例3と同様であった。即ち、色彩色差

計（CS100、ミノルタ製）にて、青色カラーフィルタ部（青色画素）で $16\text{cd}/\text{m}^2$ でCIE色度座標は、 $X=0.15$ 、 $Y=0.16$ の青色の発光、緑色変換層／緑色カラーフィルタ部（緑色画素）で $45\text{cd}/\text{m}^2$ でCIE色度座標は、 $X=0.27$ 、 $Y=0.67$ の緑色の発光、赤色変換層／赤色カラーフィルタ部（赤色画素）で $15\text{cd}/\text{m}^2$ でCIE色度座標は、 $X=0.64$ 、 $Y=0.35$ の赤色の発光が得られ、光の三原色が得られた。尚、その時の有機EL素子の発光輝度は $200\text{cd}/\text{m}^2$ （全画素発光に相当）でCIE色度座標は、 $X=0.17$ 、 $Y=0.28$ の青色の発光であった。

【0072】次に、この駆動条件で、室温 22°C で1000時間駆動させたところ、青色画素が $10\text{cd}/\text{m}^2$ （初期1とした時0.67）、緑色画素が $24\text{cd}/\text{m}^2$ （初期1とした時0.53）、赤色画素が $5\text{cd}/\text{m}^2$ （初期1とした時0.33）であり、有機EL素子の輝度は $126\text{cd}/\text{m}^2$ （初期1とした時0.63）であった。また、有機EL素子を通常の乾燥窒素のような不活性気体にて封止した場合の有機EL素子の輝度劣化は、この駆動条件は、初期を1とした時に0.65であった。この結果、緑色、赤色変換層の効率低下が認められ（表1）、特に赤色変換層の劣化が著しかった。これは、酸素透過性基板を配置しなかったため、色変換層が劣化したものと考えられる。

【0073】色変換効率の変化を表1にまとめる。

【表1】

	有機EL発光装置の構成			色変換効率 (%)	
	基本構成	酸素供給層	酸素透過性基板	初期	1000hr 駆動後
実施例1	図1 (実施形態1)	あり (酸素バフリング)	—	R:24 G:71 B:26	R:24 G:71 B:26
実施例2	図1 (実施形態1)	あり (酸素40%、 窒素60%)	—	R:21 G:63 B:23	R:21 G:60 B:23
実施例3	図3 (実施形態3)	—	あり (PES基板) $P/H>0.03$	R:23 G:68 B:24	R:21 G:64 B:24
比較例1		なし (酸素バフリングなし)	—	R:24 G:71 B:26	R:11 G:60 B:26
比較例2		—	なし (ガラス基板) $P/H<0.03$	R:23 G:68 B:24	R:12 G:57 B:24

*色変換効率 (%) = (変換後の輝度 / バックの有機EL素子の輝度) $\times 100$

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、色変換層の劣化を抑制できる有機EL発光装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態による有機EL発光装置を示す模式図である。

【図2】本発明の他の実施形態による有機EL発光装置

を示す模式図である。

【図3】本発明のさらに他の実施形態による有機EL発光装置を示す模式図である。

【図4】ポリシリコンTFTの形成工程を示す図である。

【図5】ポリシリコンTFTを含む電気スイッチ接続構造を示す回路図である。

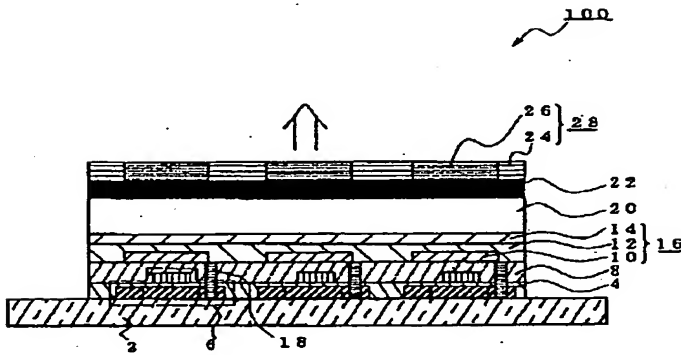
【図6】ポリシリコンTFTを含む電気スイッチ接続構造を示す平面透視図である。

【符号の説明】

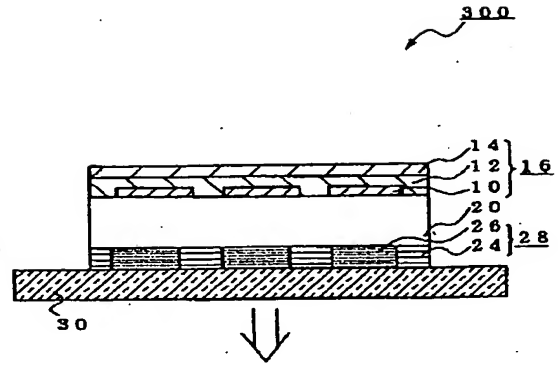
100、200、300 有機EL発光装置
16 有機EL素子

20 酸素遮断層
22 酸素供給層
26 色変換層
30 酸素透過性基板

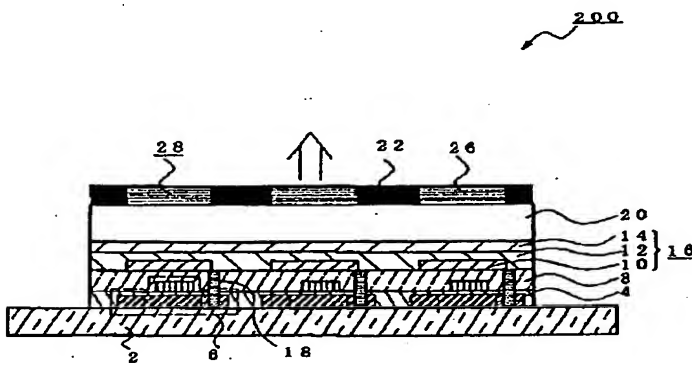
【図1】



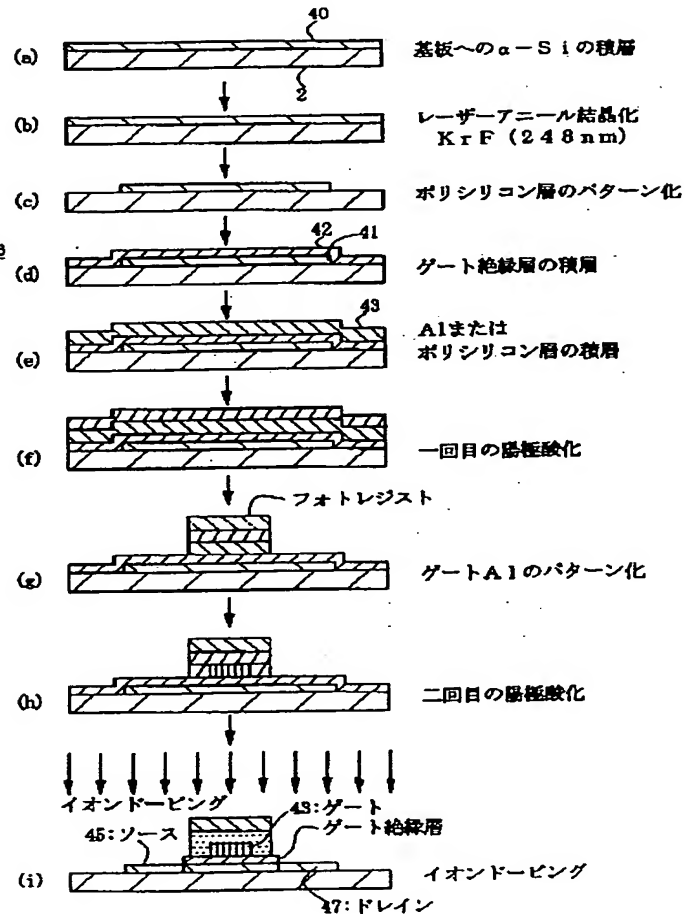
【図3】



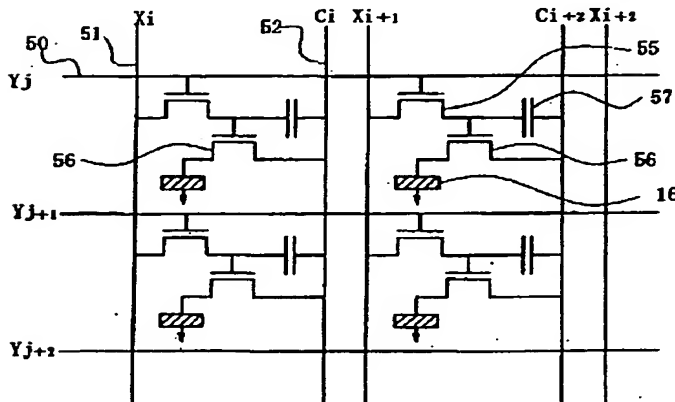
【図2】



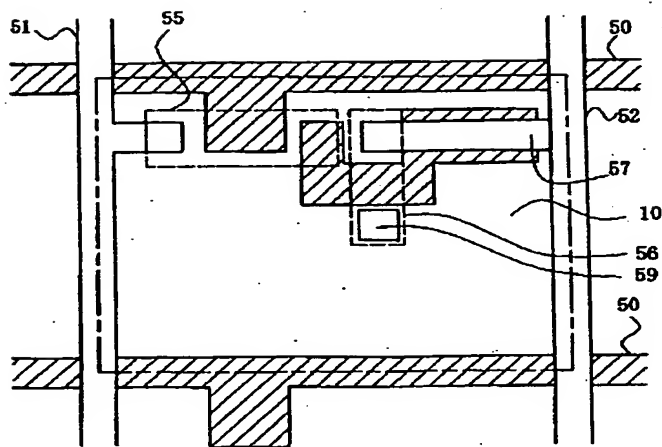
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 細川 地潮
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB12 BB06 DB03
FA02